

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 878

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.V.1966 (P 114 420)

Pierwszeństwo: 01.VI.1965 Francja

Opublikowano: 20.V.1971

Kl. 12 o, 5/05

MKP C 07 d, 1/08

UKD

Właściciel patentu: Rhône—Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania związków epoksydowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków epoksydowych na drodze utleniania olefin.

Metodą przemysłową otrzymuje się związki epoksydowe działając na olefiny nadkwasami, takimi, jak kwasy nadmruwkowy, nadoctowy, nadbenzoesowy itp. (Adams, Organic Reactions VII, p. 378—433 (1953)). Metoda ta daje dobre wydajności, lecz wymaga kosztownych środków utleniających. Poza tym narzuca ona warunki pracy w środowisku kwaśnym, które nie zawsze dają się pogodzić z odpornością produktów poddawanych obróbce. W celu uniknięcia tych niedogodności zastąpiono organiczne nadkwasy wodoronadtlenkami alkili (BRILL, Journal Organic Chemistry 29, 710—713, (1964)), lecz tworzenie się związków epoksydowych następuje wówczas bardzo powoli i z małą wydajnością, tj. 10—30% w stosunku do użytego wodoronadtlenku.

Obecnie stwierdzono, że wydajność można zwiększyć, jeżeli olefinę poddaje się reakcji z organicznym wodoronadtlenkiem o wzorze **ROOH**, w którym **R** oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy lub aryloalkilowy, i prowadzi proces w obecności estru kwasu borowego.

Olefinami, które można przeprowadzić w związki epoksydowe powyższym sposobem są olefiny alifatyczne lub cykloalifatyczne, takie jak cykloheksen, cyklookten, cykłododecen. Można również utleniać związki olefinowe zawierające podstawniki nie dające się utlenić, na przykład związki

2

nienasycone podstawione atomami chlorowca, zwłaszcza atomami chloru i grupami alkoksylowymi.

Wodoronadtlenkami odpowiednimi dla tej reakcji są pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe wodoronadtlenki alkilowe, cykloalkilowe lub aryloalkilowe. Korzystnie stosować można wodoronadtlenek cykloheksyłu, który jest produktem przemysłowym. W warunkach reakcji oddaje on łatwo swój tlen, ponadto przyczynia się do powstawania cykloheksanolu, który wykorzystuje się do wytwarzania kwasu adypinowego. Dobór wodoronadtlenku związany jest z warunkami prowadzenia procesu, ponieważ niektóre z nich, w pewnych przypadkach mogą dać w efekcie reakcje rozkładu zamiast reakcji epoksydowania. W celu uniknięcia takich ubocznych reakcji, można ewentualnie do wodoronadtlenku dodać środków stabilizujących, takich, jak aminy.

Jako estry kwasu borowego w sposobie według wynalazku stosuje się estry alkilowe, a zwłaszcza borany niższych alkili, a zwłaszcza boran metylu.

W wyniku reakcji metodą według wynalazku otrzymuje się związek epoksydowy odpowiadający zastosowanej olefinie, a także boran alkoholu odpowiadający wodoronadtlenkowi i alkohol powstały na skutek rozkładu boranu. W praktyce należy usuwać przez destylację ten alkohol w miarę jego wytwarzania.

Reakcję prowadzi się ogrzewając mieszaninę

reagentów korzystnie w proporcjach jeden mol boranu alkilowego i 3 mole wodoronadtlenku na 3 mole olefiny. Można również używać znacznie więcej olefiny niż to wynika z wyżej podanych proporcji. Olefina wówczas ulega tylko częściowo utlenieniu i służy również jako rozcieńczalnik. Często korzystnie jest prowadzić proces przy dość dużym rozcieńczeniu wodoronadtlenku. Jako rozcieńczalniki można stosować alkany takie jak heksan, heptan, cykloalkany takie jak cykloheksan, węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, chlorobenzen, nitrobenzen, kumen. Rozcieńczalnik musi być także oczywiście obojętny w stosunku do utworzonego związku epoksydowego.

Jako rozcieńczalnik można stosować także sam ester kwasu borowego, a więc zastosować ilość estru kwasu borowego większą niż to wynika z wyżej podanego stosunku substratów. W przypadku gdy estrem kwasu borowego jest ortoboran metylu, pomijając kwestię rozcieńczania, wskazanie jest stosować więcej niż $\frac{1}{3}$ mola boranu metylu na 1 mol wprowadzonego wodoronadtlenku, ponieważ usuwając metanol, w miarę jego tworzenia się, usuwa się też boran metylu w postaci azeotropu boranu metylu i metanolu. Trzeba więc zastosować poza $\frac{1}{3}$ mola boranu metylu na 1 mol wodoronadtlenku, taką ilość boranu metylu, która byłaby co najmniej równa ilości, która może być oddestylowana jednocześnie z metanolem.

Można stosować wodoronadtlenek oczyszczony i o wysokim stopniu czystości, jak również techniczny. Zwłaszcza, jeżeli pożądane jest utlenienie olefiny w środowisku pomocniczego rozcieńczalnika, to można stosować roztwór techniczny wodoronadtlenku, otrzymany przez utlenienie węgłowodoru o wzorze RH za pomocą powietrza lub tlenu. Wodoronadtlenek powinien być pozbawiony produktów kwasowych utworzonych w czasie tego utleniania oraz posiadać pożądane stężenie.

Utlenianie olefiny przeprowadza się na gorąco, w temperaturze, która może zmieniać się trochę, zależnie od olefiny i od zastosowanego wodoronadtlenku. W każdym razie nie jest wskazane prowadzenie procesu w temperaturze wyższej od 125°C, ponieważ wówczas mogłyby wystąpić rozkład termiczny wodoronadtlenku, co równałoby się stracie aktywnego tlenu.

W celu przeprowadzenia reakcji sposobem według wynalazku można ogrzewać mieszaninę reagentów w ilościach dobranych na podstawie poprzednio podanych wskazań i oddestylowywać alkohol pochodzący z boranu, w miarę jego powstawania. Można także stopniowo wprowadzać wodoronadtlenek i boran alkilu do olefiny, ewentualnie zmieszanej z rozcieńczalnikiem organicznym. Jeżeli zużyto cały wodoronadtlenek przeznaczony dla reakcji, to reagenty znajdujące się w nadmiarze usuwa się przez oddestylowanie.

Przytoczone przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. W kolbie o pojemności 500 cm³ umieszcza się:

50 g cykloheksenu

5,2 g 96%-owego wodoronadtlenku cykloheksylu

10 cm³ boranu metylu

Kolba wyposażona jest w kolumnę destylacyjną, w rurkę doprowadzającą azot i w 2 wkraplacze, z których jeden zawiera 110 cm³ boranu metylu, a drugi — 20,8 g 96%-owego wodoronadtlenku cykloheksylu i 25 g cykloheksenu. Kolbę przedmucha się azotem. Następnie ogrzewa się ją do wystąpienia orosienia i z chwilą destylowania pierwszej frakcji azeotropu metanolu i boranu metylu (55°C) wlewa się regularnie w ciągu 2 godzin i 10 minut zawartość wkraplaczy. Następnie kontynuuje się ogrzewanie i destylację w ciągu 2 godzin i 30 minut (temperatura masy 80—83°C, temperatura par 55°C na początku, 60°C pod koniec procesu). Następnie usuwa się nadmiar boranu metylu, po czym dodaje 100 cm³ metanolu, ogrzewa do wrzenia i destyluje mieszaninę azeotropów boranu metylu i metanolu oraz cykloheksenu i metanolu. Pozostały metanol usuwa się przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem (100 mm Hg). Z otrzymanej w ten sposób pozostałości odciąga się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (90—95 mm Hg) 16,66 g frakcji wrzącej w temperaturze 53—94° pod ciśnieniem 92 mm Hg zawierającej 12,8 g epoksycykloheksanu i 3,06 g cykloheksanolu, a następnie 18,25 g frakcji wrzącej w temperaturze 94—105° przy 92 mm Hg zawierającej 1,46 g epoksycykloheksanu i 16,5 g cykloheksanolu.

Wydajności epoksycykloheksanu i cykloheksanolu w odniesieniu do wprowadzonego wodorotlenku wynoszą odpowiednio 67,5% i 91%.

Jeżeli poddaje się reakcji 10 g wodoronadtlenku cykloheksylu i 100 g cykloheksenu w takich samych warunkach temperaturowych, to po upływie 19 godzin ogrzewania pozostaje jeszcze 55% wodoronadtlenku nieprzereagowanego.

Przykład II. W aparacie identycznym jak w przykładzie I umieszcza się:

100 g cykloooktenu

10 g wodoronadtlenku cykloheksylu (0,0862 mola)

40 cm³ boranu metylu

Zawartość kolby ogrzewa się do wystąpienia orosienia i oddestylowuje się azeotrop boranu metylu i metanolu. W miarę postępowania destylacji dodaje się 20 cm³ boranu metylu, całość ogrzewa się utrzymując w fazie ciekłej temperatury 110°C. Ogrzewanie kontynuuje się przez 1 godzinę, po czym chłodzi się zawartość kolby. Za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (85 mm Hg i 70°C) usuwa się nieprzereagowany cykloookten. Następnie pozostałość traktuje się 100 cm³ metanolu, całość ogrzewając do wrzenia. W trakcie ogrzewania w temperaturze 60°C destyluje mieszanina dwóch azeotropów boranu metylu i metanolu oraz cykloooktenu i metanolu, po czym przez ogrzewanie do temperatury 30°C pod zmniejszonym ciśnieniem (30 mm Hg) usuwa się ostatnie ślady metanolu. Z zageszczonej masy reakcyjnej (21,78 g) wyodrębnia się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (18 mm Hg) 17,37 g mieszaniny zawierającej 8,2 g epoksycykloooktanu i 8,2 g cykloheksanolu. Wydajności molarne epoksycykloooktanu i cykloheksanolu wynoszą odpowiednio 75% i 97% w odniesieniu do wprowadzonego wodoronadtlenku.

Przykład III. W takim samym aparacie jaki zastosowano w przykładzie I umieszcza się:

95 g cykłododecenu

5,3 g 94%-owego wodoronadtlenku cykloheksylu (0,043 mola)

20 cm³ boranu metylu

Mieszaninę substratów ogrzewa się do temperatury 110—120°C przez 1 i ½ godziny, dodając w trakcie ogrzewania 15 cm³ boranu metylu. W trakcie ogrzewania destyluje azeotrop metanolu i boranu metylu. Po ochłodzeniu odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mm Hg) nadmiar boranu metylu, po czym dodaje 50 cm metanolu do masy reakcyjnej i następnie postępuje się jak podano w przykładzie I. Następnie oddziela się przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem (5 mm Hg) cykloheksanol, nieprzereagowany cykłododecen i epoksycykłododekan. Zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 113—114°C przy ciśnieniu 5 mm Hg wynoszącą 6,3 g epoksycykłododekanu, co stanowi 61% wydajności w odniesieniu do wprowadzonego wodoronadtlenku.

Przykład IV. Mieszaninę zawierającą:

17,1 g 90%-owego wodoronadtlenku cykloheksylu
185 g cykloheksanu

90 g frakcji węglowodoru wrzącej w temperaturze 130—140° zawierającej 83,5% wagowych nonenów i 16,5% wagowych kumenu i 43 g

ortoboranu etylu ogrzewa się w atmosferze azotu do wrzenia, tj. do temperatury 92°C. Następnie oddestylowuje się azeotrop etanolu i cykloheksanu, w miarę jego powstawania (temperatura wrzenia 65°C). Po upływie 3 godzin, pary, które destylują składają się z czystego cykloheksanu. Mieszaninę oziębia się. 270 g roztworu zawiera 19 g epoksynonów, co stanowi 91% wydajności w odniesieniu do zastosowanego wodoronadtlenku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków epoksydowych przez reakcję olefin z wodoronadtlenkami alkilowymi, cykloalkilowymi lub aryloalkilowymi, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności estru kwasu borowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogrzewa się mieszaninę olefiny, wodoronadtlenku i ortoboranu niższego alkilu, przy czym stosunek molowy boranu alkilu do wodoronadtlenku wynosi co najmniej 1:3, a stosunek olefiny do wodoronadtlenku równy jest co najmniej 1:1.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako wodoronadtlenek stosuje się wodoronadtlenek cykloheksylu, a jako boran alkilu — boran metylu.